

METHOD FOR PRODUCING TERTIARY OLEFIN**Publication number:** JP2004115407**Publication date:** 2004-04-15**Inventor:** YAMASE MASANOBU; YOSHIKAWA KAZUYA**Applicant:** SUMITOMO CHEMICAL CO**Classification:****- International:** C07C1/20; C07B61/00; C07C11/09; C07C1/00;
C07B61/00; C07C11/00; (IPC1-7): C07B61/00;
C07C1/20; C07C11/09**- European:****Application number:** JP20020278711 20020925**Priority number(s):** JP20020278711 20020925

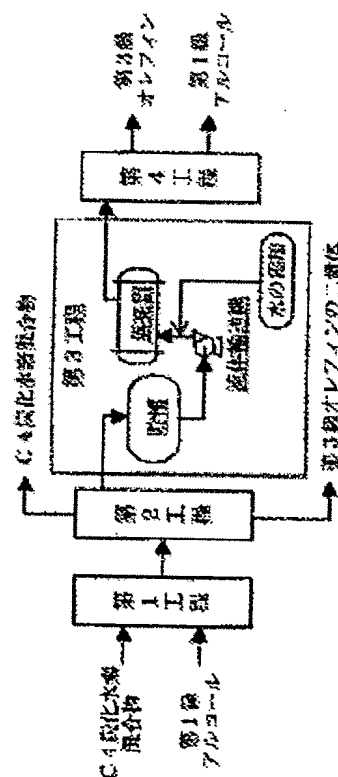
Report a data error here

Abstract of JP2004115407

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a tertiary olefin, by which the tertiary olefin is obtained, while preventing the accumulation of FeSO_4 in a fluid conveyer.

SOLUTION: This method for producing the tertiary olefin comprises the first process for obtaining an alkyl tertiary alkyl ether from a 4C hydrocarbon mixture and a primary alcohol in the presence of a strongly acidic cation exchange resin, the second process for distilling off a fraction comprising the alkyl tertiary alkyl ether from the mixture of the alkyl tertiary alkyl ether, the 4C hydrocarbon mixture and the tertiary olefin dimer, and then recovering the separated fraction in a storage tank, the third process for conveying the fraction comprising the alkyl tertiary alkyl ether from the storage tank to an evaporator with the fluid conveyer, while continuously adding water in an amount of 0.1 to 20 wt. % based on the alkyl tertiary alkyl ether on the exit side of the fluid conveyer, and then gasifying the fraction with the evaporator, and the fourth process for obtaining the third olefin from the gasified fraction in the presence of an amorphous aluminum-containing silica solid catalyst by a fixed bed gas phase reaction method.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-115407

(P2004-115407A)

(43) 公開日 平成16年4月15日 (2004. 4. 15)

(51) Int. Cl. ⁷

C07C 1/20

C07C 11/09

// C07B 61/00

F 1

C07C 1/20

C07C 11/09

C07B 61/00 300

テーマコード (参考)

4H006

4H039

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-278711 (P2002-278711)

(22) 出願日 平成14年9月25日 (2002. 9. 25)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆

(74) 代理人 100113000

弁理士 中山 亨

(74) 代理人 100119471

弁理士 榎本 雅之

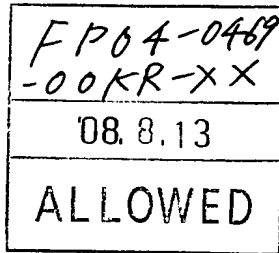
(72) 発明者 山瀬 正信

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 吉川 和弥

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

最終頁に続く



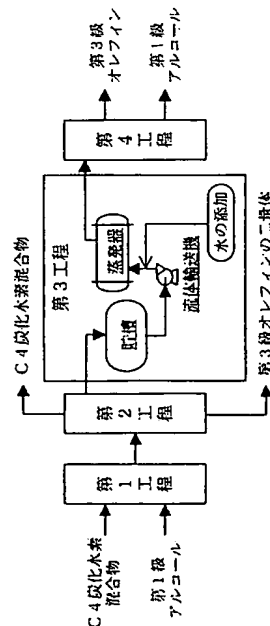
(54) 【発明の名称】 第3級オレフィンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 流体輸送機内部への $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の堆積を防止し、安定的に第3級オレフィンを得る。

【解決手段】 第一工程：強酸性陽イオン交換樹脂存在下、C4炭化水素混合物と第1級アルコールからアルキル第3級アルキルエーテルを得る／第二工程：アルキル第3級アルキルエーテルとC4炭化水素混合物と第3級オレフィンの二量体の混合物からアルキル第3級アルキルエーテルを含んだ留分を蒸留により分離し、貯槽へ回収する／第三工程：アルキル第3級アルキルエーテルを含んだ留分を貯槽から流体輸送機により、輸送機の出口側で、連続的にアルキル第3級アルキルエーテルに対して0.1～20重量%の水を添加しながら蒸発器へ輸送し、蒸発器において該留分をガス化する／第四工程：ガス化された該留分より、無定形のアルミニウム含有シリカ固体触媒存在下で、固定床気相反応方式を用いて第3級オレフィンを得る

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の第一工程～第四工程を含む第3級オレフィンの製造方法。

第一工程：強酸性陽イオン交換樹脂存在下、C4炭化水素混合物と第1級アルコールからアルキル第3級アルキルエーテルを得る工程

第二工程：第一工程で得た主としてアルキル第3級アルキルエーテルとC4炭化水素混合物と第3級オレフィンの二量体の混合物から主としてアルキル第3級アルキルエーテルを含んだ留分を蒸留により分離し、貯槽へ回収する工程

第三工程：第二工程で得た主としてアルキル第3級アルキルエーテルを含んだ留分を貯槽から流体輸送機により、輸送機の出口側で、連続的にアルキル第3級アルキルエーテルに対して0.1～20重量%の水を添加しながら蒸発器へ輸送し、蒸発器において該留分をガス化する工程

第四工程：第三工程で得たガス化された該留分より、無定形のアルミニウム含有シリカ固体触媒存在下で、主として固定床気相反応方式を用いて第3級オレフィンを得る工程

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、第3級オレフィンの製造方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、C4炭化水素混合物と第1級アルコールよりアルキル第3級アルキルエーテルを合成し、反応系に連続的に水を添加しながらアルキル第3級アルキルエーテルを分解して第3級オレフィンを得る、第3級オレフィンの製造方法であって、水の添加部位を特定することによって、副生する $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の堆積による流体輸送機の故障および性能低下を防止するという特徴を有する第3級オレフィンの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

強酸性陽イオン交換樹脂の存在下、C4炭化水素混合物と第1級アルコールからアルキル第3級アルキルエーテルを得、無定形のアルミニウム含有シリカ触媒の存在下で、反応系に供給されるアルキル第3級アルキルエーテルに対し、連続的に0.1～20重量%の水を添加することによって、触媒活性の向上および副生ジアルキルエーテルが減少するという第3級オレフィンの製造方法は公知である（たとえば、特許文献1、特許文献2参照）。水をアルキル第3級アルキルエーテルに混合する場合、混合を充分に行わせしめるため、また、圧力バランスの関係上、流体輸送機上流に当該水を切り込むのが通例であるが、強酸性陽イオン交換樹脂から遊離する SO_4^{2-} イオンと、機器や配管から溶出する Fe イオンとが水の存在によって結合しやすくなり、生成した $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が流体輸送機内部に堆積するなどして機器の故障および性能低下を招くという問題を有していた。

【0003】

【特許文献1】

特公昭47-41882号公報（第1頁～第4頁）

【特許文献2】

特公平2-31695号公報（第1頁～第2頁）

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

かかる状況の下、本発明が解決しようとする課題は、強酸性陽イオン交換樹脂から遊離する SO_4^{2-} イオンと、機器や配管から溶出する Fe イオンとが、水の存在下で結合することにより生成した $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を原因とする流体輸送機の故障および性能低下を防止し、安全、安定的に第3級オレフィンを得ることができるという優れた特徴を有する第3級オレフィンの製造方法を提供する点にある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、下記の第一工程～第四工程を含む第3級オレフィンの製造方法に係

10

20

30

40

50

るものである。

第一工程：強酸性陽イオン交換樹脂の存在下、C 4 炭化水素混合物と第 1 級アルコールからアルキル第 3 級アルキルエーテルを得る工程

第二工程：第一工程で得た主としてアルキル第 3 級アルキルエーテルと C 4 炭化水素混合物と第 3 級オレフィンの二量体の混合物から主としてアルキル第 3 級アルキルエーテルを含んだ留分を蒸留により分離し、貯槽へ回収する工程

第三工程：第二工程で得た主としてアルキル第 3 級アルキルエーテルを含んだ留分を貯槽から流体輸送機により、輸送機の出口側で、連続的にアルキル第 3 級アルキルエーテルに対して 0. 1 ~ 2 0 重量 % の水を添加しながら蒸発器へ輸送し、蒸発器において該留分をガス化する工程

第四工程：第三工程で得たガス化された該留分より、無定形のアルミニウム含有シリカ固体触媒存在下で、主として固定床気相反応方式を用いて第 3 級オレフィンを得る工程

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明の第一工程は、強酸性陽イオン交換樹脂の存在下、C 4 炭化水素混合物と第 1 級アルコールからアルキル第 3 級アルキルエーテルを得る工程である。強酸性陽イオン交換樹脂としては、ジビニルベンゼンで架橋したスチレン系スルホン酸樹脂、ホルムアルデヒドで架橋したフェノールスルホン酸樹脂等が代表例として挙げられ、好ましくはマクロポラス型の樹脂が採用され、具体例としては、デュオライト C-26H (商品名)、アンバリスト 15 (商品名) 等をあげることができる。

【0007】

C 4 炭化水素混合物とはナフサの水蒸気分解で得られる炭素数 4 の炭化水素留分又はこれから 1, 3-ブタジエンを除去したいわゆるスペント BB 留分であり、組成の例としてはイソブテン 42. 4 重量%、ブテン-1 24. 1 重量%、ブテン-2 14. 0 重量%、n-ブタン 14. 2 重量%、イソブタン 4. 4 重量%、イソペンタン 0. 2 重量%、その他 残 重量% のような、C 4 留分を主成分とする混合物である。

【0008】

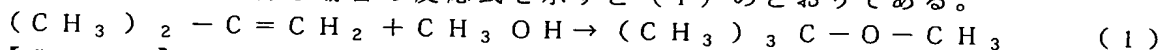
第 1 級アルコールとしては、メタノール等をあげることができる。

【0009】

第一工程では、C 4 混合物中の第 3 級オレフィンと第 1 級アルコールを反応させることにより、第 3 級エーテルが得られる。

【0010】

第 3 級エーテルとしては、イソブテンとメタノールにより得られるメチル-tert-ブチルエーテル等をあげることができる。イソブテンとメタノールからメチル-tert-ブチルエーテルを得る場合の反応式を示すと (1) のとおりである。



【0011】

本工程の具体的な条件としては、特公昭 61-40655 号公報にもあるように、反応温度は 10 ~ 120 °C、好ましくは 30 ~ 100 °C、反応圧力は 5 ~ 50 kg/cm² G、好ましくは 10 ~ 30 kg/cm² G、第 3 級オレフィンに対する第 1 級アルコールのモル比は 0. 5 ~ 2. 0、好ましくは 1. 0 ~ 1. 0 が採用される。

【0012】

本発明の第二工程は、第一工程で得た主としてアルキル第 3 級アルキルエーテルと C 4 炭化水素混合物と第 3 級オレフィンの二量体の混合物から、主としてアルキル第 3 級アルキルエーテルを含んだ留分を蒸留により分離し、貯槽へ回収する工程である。

【0013】

本工程には、通常の蒸留塔が使用でき、例えば多孔板塔、バルブ塔、充填塔などいずれの形式でもよい。運転圧力は通常 3 ~ 6 kg/cm² G である。

【0014】

本発明の第三工程は、第二工程で得た主としてアルキル第 3 級アルキルエーテルを含んだ

10

20

30

40

50

留分を貯槽から流体輸送機により、輸送機の出口側で、連続的にアルキル第3級アルキルエーテルに対して0.1～20重量%の水を添加しながら蒸発器へ輸送し、蒸発器において該留分をガス化する工程である。

【0015】

本工程には、通常の流体輸送機が使用でき、遠心式、回転式などいずれの形式でもよい。また、本工程で使用する蒸発器には通常の熱交換器が使用でき、多管式、プレート式などいずれの形式でもよい。運転温度は通常80～200℃のアルキル第3級アルキルエーテルが充分蒸発される温度であって、反応器の圧力に左右される。

【0016】

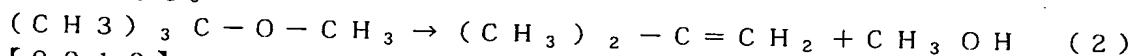
本発明の第四工程は、第三工程で得たガス化された該留分より、無定形のアルミニウム含有シリカ固体触媒存在下で、主として固定床気相反応方式を用いて第3級オレフィンを得る工程である。

【0017】

無定形のアルミニウム含有シリカ触媒とはアルミニウム化合物とシリカ化合物が含まれる固体触媒である。

【0018】

メチル-tert-ブチルエーテルからイソブテンを得る場合の反応式を示すと(2)のとおりである。



【0019】

本工程の具体的で好ましい条件は次のとおりである。通常は固定床方式の気相反応が採用される。反応温度は100～400℃、好ましくは150℃～300℃であり、反応圧力は特に限定されないが、常圧～20kg/cm²G、好ましくは常圧～10kg/cm²Gが選ばれる。原料の供給速度は反応温度、圧力、所望の第3級エーテルの転化率等により選定されるが、空塔基準のLHSVで通常1～50(h⁻¹)、好ましくは3～20(h⁻¹)が採用される。

【0020】

本発明の最大の特徴は、固定床気相反応方式を採用したアルキル第3級アルキルエーテルを原料とする第3級オレフィンの製造方法において、触媒活性の向上および副生ジアルキルエーテルの減少を目的とした反応系への水の添加部位を、アルキル第3級アルキルエーテルを蒸発器へ移送するための、流体輸送機の出口側に特定した点にある。

【0021】

上記の水の添加部位を採用することにより、前記の課題が解決される。その理由は次のとおりである。すなわち、反応系への水の添加を、アルキル第3級アルキルエーテルを蒸発器へ移送するための、流体輸送機の出口側へ行うことで、強酸性陽イオン交換樹脂から遊離するSO₄²⁻イオンと、機器や配管から溶出するFeイオンとが、水の存在下で結合することによって生成するFeSO₄・H₂Oの、流体輸送機内部への堆積による機器の故障を防止することができる。

【0022】

【実施例】

次に、実施例により本発明を説明する。

実施例1

第1工程

強酸性陽イオン交換樹脂としてのデュオライトC-26Hの存在下、C4混合物(イソブテン42.4重量%、ブテン-1 24.1重量%、ブテン-2 14.0重量%、n-ブタン14.2重量%、イソブタン4.4重量%、1,3ブタジエン0.7重量%、イソペンタン0.2重量%)と第1級アルコールとしてのメタノールとを原料として第3級エーテルであるメチル-tert-ブチルエーテルを得た。具体的な条件は下記のとおりとした。

反応は2段の断熱型反応器によって行い、1段の入口温度を49℃、出口温度を87℃、

10

20

30

40

50

2 段の入口温度を 42°C 、出口温度を 51°C とし、反応圧力は $18\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ を採用した。また、第 3 級オレフィンに対するメタノールのモル比は 1.2 とした。

第 2 工程

第 1 工程で得た主としてアルキル第 3 級アルキルエーテルと C 4 炭化水素混合物と第 3 級オレフィンの二量体の混合物から、主としてアルキル第 3 級アルキルエーテルを含んだ留分を蒸留により分離し、貯槽へ回収した。蒸留塔の運転圧力は $4.5\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ を採用した。

第 3 工程

第 2 工程で得た主としてアルキル第 3 級アルキルエーテルを含んだ留分を貯槽から流体輸送機により、輸送機の出口側で、連続的にアルキル第 3 級アルキルエーテルに対して 4 重量 % の水を添加しながら蒸発器へ輸送し、蒸発器において該留分をガス化した。蒸発器の運転温度は 150°C とした。

第 4 工程

第 3 工程で得たガス化された該留分より、無定形のアルミニウム含有シリカ固体触媒存在下で、固定床気相反応方式を用いて第 3 級オレフィンを得た。具体的な条件は下記のとおりとした。反応温度は 220°C とし、反応圧力は $6\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ とした。原料の供給速度は、空塔基準の LHSV で $3\text{ (h}^{-1}\text{)}$ とした。その結果、アルキル第 3 級アルキルエーテルを蒸発器へ移送するための、流体輸送機内部への $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の堆積を防止することができた。

【0023】

比較例 1

第 3 工程において、反応系への水の供給を流体輸送機の入口側へ行ったこと以外は実施例 1 と同様に行った。その結果、流体輸送機の内部に $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が付着して輸送機の性能低下が始まり、ついには故障を引き起こすという不都合を生じた。

【0024】

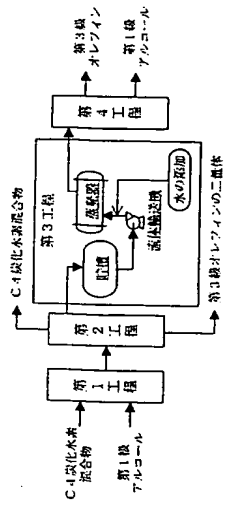
【発明の効果】

以上、説明したとおり、本発明により、水の供給によって硫化鉄が生成しやすい状態になっても、流体輸送機内部への $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の堆積を防止し、安全・安定的に第 3 級オレフィンを得ることができるという優れた特徴を有する第 3 級オレフィンの製造方法を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 の概略フローを示す図である。

【図 1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4H006 AA02 AC26 AC43 BA09 BA33 BA72 BC10 BC11 BC18 BD84
4H039 CA29 CA61 CF10 CG90